

УДК 621.317

Б.И. БАЙРАЧНИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
А.А. КОВАЛЕВА, студ., НТУ «ХПИ»,
Е.В. ВОРОНИНА, асп., НТУ «ХПИ»,
Ю.И. КОВАЛЕНКО, канд. техн. наук, старш. научн. сотр., НТУ «ХПИ»

ПРОВОДИМОСТЬ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНЕ

Исследована электропроводимость анодных оксидных пленок на титане, полученных в сульфатно-хлоридном электролите с добавками солей кобальта и станума. Показано, что присутствие в составе оксидных слоев ионов кобальта и станума повышает их проводимость. Изученные системы могут найти применение в мембранном электролизе и водородной энергетике.

Ключевые слова: электролиз, электролит, оксидирование, потенциал, плотность тока, электропроводность.

Диоксид титана широко используется в химической технике, приборостроении и медицине. Обладая свойствами полупроводника с n-проводимостью, диоксид титана является перспективным материалом для формирования твердых электролитов и материалов, которые обладают каталитическими свойствами. Вместе с тем, широкому использованию TiO_2 в качестве твердого электролита препятствует его большое сопротивление (10^{13} Ом·см) в отличие от сопротивлений других оксидов Co_3O_4 (10^5 Ом·см), SnO_2 (10^4 Ом·см), $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 5,4\text{H}_2\text{O}$ (1,33 Ом·см). Анализ свойств диоксида титана и методов его синтеза [1, 2, 3] указывает на возможности изменять ионную проводимость путем введения в состав TiO_2 оксидов SnO , Co_2O_3 , Sb_2O_5 , AgO , которые имеют более высокую проводимость.

Данная работа посвящена изучению проводимости анодных оксидных пленок (АОП), синтезированных на титане ВТ-0 и его сплаве ОТ-4, а также влияния на эту величину ионов станума (II) и кобальта. Диоксид титана синтезировался электрохимическим оксидированием сплавов титана в растворах сульфатной кислоты с натрий хлоридом и добавками оксидов SnO_2 и Co_2O_3 . Оксидирование проводилось в гальваностатическом режиме ступенчатым подъемом напряжения до 40 – 50 В в течении 0,5 – 1 часа. Проводимость АОП рассчитывалась на основе измерения их со-противлений в электрохимических ячейках, которые включают рабочие электроды из оксидированно-

© Б.И. Байрачный, А.А. Ковалева, Е.В. Воронина, Ю.И. Коваленко, 2013

го титана и вспомогательные из никеля, электролиты – раствора K_2SO_4 .

Рабочие электроды подвергали анодной и катодной поляризации плотностями тока 10 – 1000 мкА/см².

В таблице 1 приведены составы электролитов и некоторые параметры оксидирования.

Таблица 1 – Составы электролитов и некоторые параметры оксидирования

№ п/п	Электролит	Концентрация компонента, г/дм ³	Параметры оксидирования			Удельное сопротивление оксида	
			U, В	$j \cdot 10^3$, А/см ²	τ , час	Ом·см (лит.)	Ом·см (эксп.)
1	H ₂ SO ₄ NaCl	300 200	40 – 50	10	1	TiO ₂ – 10 ¹³	3·10 ⁸
2	H ₂ SO ₄ NaCl Co(NH ₂ SO ₃) ₂	300 200 4,5	40 – 45	5 – 10	1	Co ₂ O ₃ – 4·10 ⁵	2,5·10 ⁸
3	H ₂ SO ₄ NaCl SnCl ₂	300 200 8	35 – 40	5 – 10	1	SnO ₂ – 10 ⁴ ÷ 10 ⁸	2·10 ⁸

На рис. 1 (а) показаны вольтамперные кривые оксидирования сплава ОТ-4 в сульфатно-хлоридном электролите без добавок (кривая 1) и с добавками оксидов Co₂O₃ (кривая 2), SnO₂ (кривая 3).

На рис. 1 (б) показана кривая оксидирования пористого титана (ВТ-0) в этом электролите без добавок.

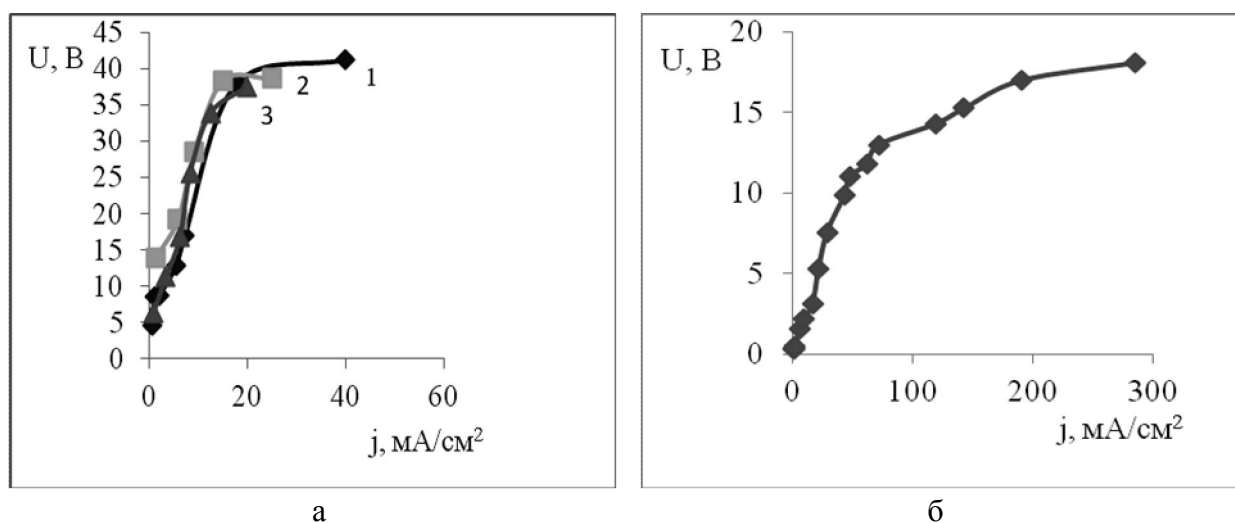


Рис. 1 – Вольтамперограммы оксидирования сплава титана ОТ-4 (а) и пористого титана (б) в электролите H₂SO₄ – 30 %, NaCl – 20 %: 1 – без добавок, 2 – с добавкой Co₂O₃, 3 – с добавкой SnO₂.

Кривые оксидирования характеризуются двумя участками, определяющими состав и структуру формирующихся оксидов титана.

Первый участок – начальная стадия оксидирования с образованием сплошной барьерной пленки оксида при плотностях тока $1 - 15 \text{ мА/см}^2$. Она сопровождается высокой скоростью роста напряжения с достижением напряжения пробоя с последующим образованием крупных дефектов и выделением кислорода.

Второй участок кривой – интервал плотностей тока $15 - 50 \text{ мА/см}^2$, при которых достигается максимальное напряжение оксидирования в течение нескольких секунд.

Это напряжение определяет вольтстатический режим оксидирования и при его стабилизации с течением времени плотность тока постепенно снижается в зависимости от дефектности оксидной пленки, до величин составляющих $1 \div 10\%$ от первоначального значения.

Режим оксидирования, природа электролита и вид сплава определяют свойства оксидного слоя, важнейшим из которых есть его проводимость. Ее можно увеличить введением в состав формирующегося оксида добавок с высокой проводимостью.

Таковыми добавками могут быть оксиды кобальта и станума. Их влияние оценивалось путем анализа сопротивления оксидных пленок TiO_2 , рассчитанных на основе падения напряжения между анодом и катодом [4] вольтамперных анодных и катодных характеристик, приведенных на рис. 2.

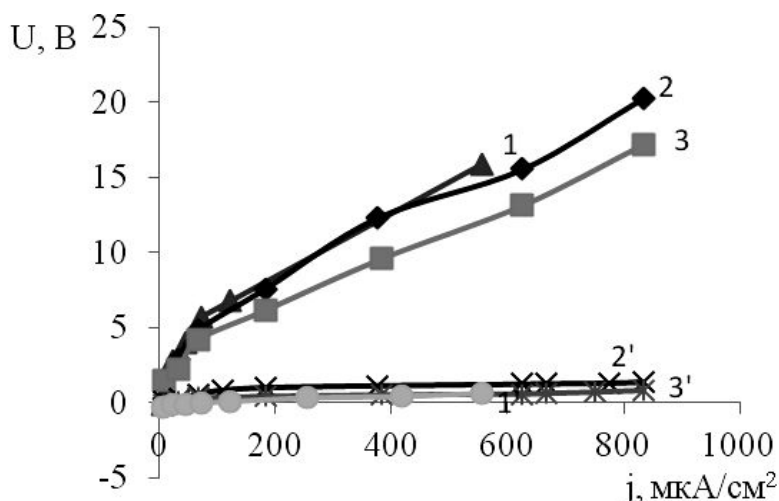


Рис. 2 – Вольтамперные зависимости диоксида титана в растворе $\text{K}_2\text{SO}_4 - 5\%$: 1, 2, 3 – анодные зависимости; 1', 2', 3' – катодные зависимости; 1, 1' – без добавок; 2, 2' – с добавкой Co_2O_3 ; 3, 3' – с добавкой SnO_2 .

Из этих зависимостей видно, что падение напряжения на ячейке локализуется преимущественно на аноде.

Напряжение на ячейке $U_{я}$ обеспечивается потенциалами анода E_a и катода E_k , поляризацией анода η_a и катода η_k , падением напряжения в электролите $I \cdot R_{э}$, падением напряжения в проводниках $I \cdot R_{пр}$, падением напряжения в оксидной пленке $I \cdot R_{окс}$. Величина $U_{я}$ определяется уравнением:

$$U_{я} = E_a - E_k + \eta_a - \eta_k + I \cdot R_{э} + I \cdot R_{пр} + I \cdot R_{окс}.$$

При малых плотностях тока и поляризации электродов, когда электрохимические реакции на электродах отсутствуют, изменение потенциала на катоде и падения напряжения в электролите составляют незначительную величину, а именно 10 – 50 мВ и 10 – 20 мВ соответственно.

Величины электродных потенциалов $E_a = 0,5$ В, $E_k = 0,1$ В.

Падение напряжения в проводниках $I \cdot R_{пр} = 0,01$ В.

Таким образом, напряжение на ячейке составляет:

$$U_{я} = (E_a - E_k + \eta_a - \eta_k + I \cdot R_{э} + I \cdot R_{пр}) + I \cdot R_{окс};$$

$$U_{я} = 0,5 + I \cdot R_{окс}.$$

Величина падений напряжения, включающая потенциалы электродов, сопротивление электролита и проводников составляет $0,47 \div 0,5$ В.

Поэтому сопротивление оксидной пленки можно выразить в виде соотношения:

$$R_{окс} = U_{я} / I.$$

На рис. 3 приведены зависимости сопротивления анодных оксидных пленок на сплаве титана ОТ-4 с включением в его состав оксидов Co_2O_3 и SnO_2 , из которых видно, что присутствие этих соединений уменьшает сопротивление оксидных пленок.

Сопротивление оксидных пленок толщиной 10 – 15 мкм, полученных электролизом с добавками SnO_2 и Co_2O_3 , составляет величины $(2 \div 2,5) \cdot 10^4$ Ом·см.

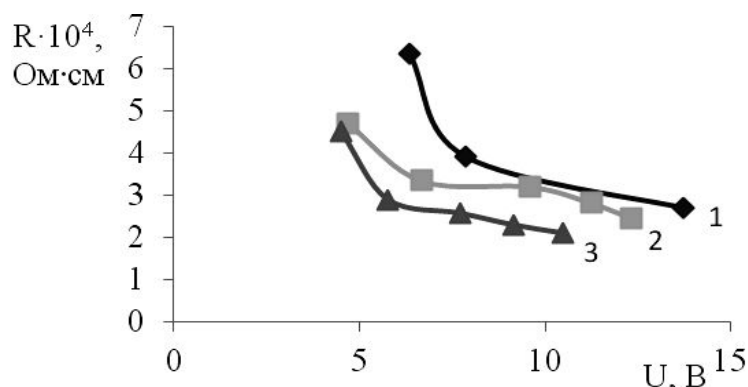


Рис. 3 – Влияние добавок оксидов Co_2O_3 и SnO_2 на удельное сопротивление оксидных пленок TiO_2 : 1 – без добавок, 2 – с добавкой Co_2O_3 , 3 – с добавкой SnO_2 .

Эти данные указывают на реальную возможность увеличения проводимости TiO_2 и использование его в качестве твердого электролита.

Список литературы: 1. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия, 2006. – 670 с. 2. Волков С.В. Современная энергетика и экология / С.В. Волков, Л.Ф. Козин. – М.: Наукова думка, 2006. – 773 с. 3. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М.: Мир, 1980. – 488 с. 4. Байрачний Б.І. Технічна електрохімія / Б.І. Байрачний, Л.В. Ляшок. – Х.: НТУ «ХПІ». – 494 с.

Поступила в редакцію 12.11.13

УДК 621.317

Проводимость анодных оксидных пленок на титане / Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, А.А. КОВАЛЕВА, Е.В. ВОРОНИНА, Ю. И. КОВАЛЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 8–12. – Бібліогр.: 4 назв.

Досліджена електропровідність анодних оксидних плівок на титані в сульфатно-хлоридному електроліті з домішками солей кобальту та стануму. Показано, що присутність в складі оксидних шарів йонів кобальта і станума підвищує їх провідність. Досліджені системи можливо використати в мембранному електролізі та водневій енергетиці.

Ключові слова: електроліз, електроліт, окиснення, потенціал, густина струму, електропровідність.

Investigated the electrical conductivity of the anodic oxide films on titanium in the sulfate-chloride electrolyte with the addition of cobalt and stanum's salts. It is shown that in the presence of cobalt oxide layers and stanum increase their conductivity. The systems studied may find use in membrane electrolysis and hydrogen energy.

Key words: electrolysis, the electrolyte, oxidation, potential, current density, electrical conductivity.